





## Ester synthesis

**Patent number:** CN1232019  
**Publication date:** 1999-10-20  
**Inventor:** SHARMA BHUSHAN (GB); FROOM SIMON  
FREDERICK THOMAS (GB); HODGE STEPHEN  
ROBERT (GB)  
**Applicant:** BP CHEM INT LTD (GB)  
**Classification:**  
- **International:** C07C67/04; C07C69/12  
- **European:**  
**Application number:** CN19990100420 19990122  
**Priority number(s):** GB19980001426 19980122; GB19980017571 19980812

**Also published as:**

 EP0936210 (A1)  
 US6187949 (B1)  
 JP11269126 (A)  
 EP0936210 (B1)

Abstract not available for CN1232019

Abstract of correspondent: **EP0936210**

This invention relates to a process for the production of lower aliphatic esters by bringing together in an addition reaction a lower olefin and a saturated, lower aliphatic, mono-carboxylic acid in the vapour phase into contact with a heteropolyacid catalyst characterised in that the reactant olefin and acids and any recycled feeds are rendered substantially free of aldehydes impurities prior to being brought into contact with the heteropolyacid catalyst. Acetaldehyde is a catalyst poison and removal of these from the feeds prolongs the life and activity of the heteropolyacid catalyst.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

H 819 - C N

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C07C 67/04

C07C 69/12

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99100420.5

[43]公开日 1999 年 10 月 20 日

[11]公开号 CN 1232019A

[22]申请日 99.1.22 [21]申请号 99100420.5

[30]优先权

[32]98.1.22 [33]GB [31]9801426.9

[32]98.8.12 [33]GB [31]9817571.4

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 S·F·T·弗罗姆 S·R·霍德格  
B·沙尔马

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 酯的合成

[57]摘要

本发明涉及一种通过在加成反应中使含有低级烯烃和饱和的低能脂族单羧酸的反应物在气相与杂多酸催化剂接触制备低级脂族酯的方法,特征在于反应物烯烃和酸以及任何循环的原料在与杂多酸催化剂接触之前基本不含醛类杂质。乙醛是催化剂毒害物,从原料中将其除去延长了杂多酸催化剂的寿命和活性。

ISSN 1008-4274

专利文献出版社出版

杂质被认为使杂多酸催化剂失活。然而，这被认为是这类失活机理中的一种，而决不是仅有的一种。通过用选自下列的一种技术处理原料流，使进入反应的原料流不含任何醛类杂质：

- a. 蒸馏，
- 5 b. 与诸如氢氧化钠的碱的溶液反应，
- c. 与诸如硼氢化钠的硼氢化物反应，
- d. 与酸性或碱性树脂反应，和
- e. 例如用酸或水萃取。

上述技术中，蒸馏是最简单和最方便的一种，特别是对于除去任何含有被循环的醚副产物的醛类。这种蒸馏适于在增压的塔中进行。

与碱或硼氢化物的反应也适于在蒸馏塔或一个单独的容器中进行。当使用树脂时，原料流可以是液态或气态，适当地与酸性或碱性树脂接触。

在反应中，适合使用的烯烃反应物是乙烯、丙烯或其混合物。当使用烯烃混合物时，合成的产物将不可避免地是酯的混合物。石油加工产品或也含有一些混合的烷烃的化学级烯烃是烯烃混合物合适的来源。

饱和的低级脂族单羧酸反应物以 C1—C4 羧酸为宜，优选乙酸。

反应可在串联的多个反应器中进行，这样从第一反应器排出的气态产物被作为原料（反应物）气加入第二反应器，从第二反应器排出的气态产物被作为原料气加入第三反应器，如此类推到后继的反应器，一部分反应物单羧酸被引入要加到第二及后继反应器的原料气中，从而使在加入第二和后继反应器的每份原料气中的烯烃与单羧酸的比例保持在预定的范围内。

因此，在加入第一反应器的的气态反应物中烯烃与低级单羧酸的摩尔比以在 1:1-18:1 范围内为宜，优选 10:1-14:1。在反应期间，当气态反应物在催化剂床中与杂多酸接触时，至少一些酸被用于在一放热反应中生成酯，烯烃与单羧酸的摩尔比从开始的 12:1 上升到在由最后的反应器排出气体中的 30:1。当反应在串联的多个反应器中进行时，从第一反应器排出的气体被作为原料（反应物）气加入第二反应器，从第二反应器排出的气体被作为原料气加入第三反应器等。当使用这种串联反应器时，由于酸在生成酯中被消耗，加到第二及后继反应器的原料气中烯烃与单羧酸的摩尔比严重降低。通过在原料气进入第二和后继反应器之前向其中注入另外份的单羧酸，从而使烯烃与单羧酸的摩尔比达到希望的范围。在由乙烯

和乙酸制备乙酸乙酯的情况下，在进入第一反应器的气态反应物中乙烯与乙酸的摩尔比在 1:1-18:1 为宜，优选 10:1-14:1，在进入第二和后继反应器的原料气中乙烯与乙酸的摩尔比以 10:1-16:1 为宜。在进入第二和后继反应器的原料气中加入另外份的单羧酸应足以使烯烃与酸的摩尔比在 10:1-16:1 的范围内。

- 5 上文涉及的串联的多个反应器每个可以以轴向形式排列，原料（反应物）和气体产物经过每个反应器中基本上轴向的路径，由进入反应器顶部直到气体产物从其底部离开每个反应器，催化剂被置于原料气入口和气体产物出口点之间中途的某个位置。但是，反应器不必组装成原料（反应物）气和气体产物的流程在每个反应器中是基本轴向的串联形式。它们可组装径向流反应器的串联形式。在该径向流程组装中，原料（反应物）气在反应器的顶部进入，经过其中部，然后径向地向外经过所述反应器的催化剂。简而言之，串联的每个径向流反应器是基本上管状的，从平面角度看，有一组三个基本同心的管，其中原料气从顶部进入最里面的管，基本径向地向外流入中间的容纳催化剂床的环状管中，随之，在催化剂床上发生加成反应生成含有乙酸乙酯和未反应的原料气的气流之后，从含有催化剂床的环状管出来的所述气流进一步径向地流入所述同心管反应器最外面的管中，作为原料气进入第二个这样的径向流反应器；类似地，从第二个反应器流出的气体产物作为串联的第三个反应器的原料气等。将反应物酸加入来自(a)第一反应器，其中在所述的气体产物流中保持希望的反应物浓度以便能使所述物流作为用于第二反应器的原料气和来自(b)第二反应器，其中作为原料气加到第三反应器的气态产物流，以及加入到每个串联的后继反应器的原料气中。因此该方法可通过组装一系列这类径向流反应器来施行。该径向流反应器的特点之一是，与组装一系列反应器采用原料气和产物气体以基本垂直的路径通过每个反应器的模式操作相比，经过这样一个反应器的压降要小得多。另外，反应物（原料）气体通过催化剂床的速度也相对较低，因此由于磨损导致对催化剂的破坏的危险被降至最低。当使用径向反应器时，可能使催化剂床固定或收缩在其中安置了催化剂床的环状管中，在固定催化剂床上方产生空余空间，反应物气体经过该空间可能不会发生希望的与催化剂的接触。发生这种情形的危险可以避免，即在位于现有床上方的一个筛后面放置大量催化剂，从而当催化剂床本身固定或收缩时，额外量的催化剂从筛后释放出来添入催化剂上方的空闲空间，从而将希望与催化剂的接触的损失降低到最小。
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

多个反应器不必是不连续的一系列单独的反应器。如果在一个沿其长度方向设置了彼此留有间隔的多个催化剂床的长反应器中进行反应，并且将酸注入离开第一个床的产物气体中以保持在第二和后继的床中烯烃与单羧酸的比例范围在预定范围内，本发明的方法应有同等的工作效率。在一般的加成反应中，使用大约四个反应器组装串联是理想的，尽管可以减少或增加，而对将单羧酸注入到第二和后继催化剂床或反应器的原料气中的有益作用没有不利影响。

加成反应适宜在一个或多个反应器中在绝热条件下进行。由于加成反应的放热性，可能需要冷却进入第二和后继反应器的原料气以保持反应温度在希望的范围内。当需要时冷却和这样的绝热条件能通过(a)反应器中的催化剂床之间或(b)在每个反应器之间插入中间冷却步骤实现，其中取决于使用有一系列催化剂床的单个反应器还是使用一系列分离的反应器。进行冷却步骤适宜采用下列的一种或多种：

- (a) 热交换管
- (b) 在加入第二和后继反应器的原料气体中注入
  - (i) 额外的单羧酸反应物和/或
  - (ii) 水。

无论使用何种反应器，本发明的方法可通过加入水作为反应混合物的一种成分而进一步改进。加入反应混合物的水适宜以蒸汽形式存在并能在工艺过程中生成一种酯和醇的混合物。已经发现，基于反应物酸、烯烃和水的总摩尔量计算，水在反应混合物中以 1-10%（摩尔）、优选 3-7%（摩尔）、例如 5-6.5%（摩尔）的量存在，提高了催化剂的稳定性并因此提高了本方法的效率。另外，水的存在还减少了本方法对不需要的副产物诸如低聚物和其他除了乙醚和乙醇的未知物的选择性。水的加入还可以用来补充如上所述的加入第二和后继反应器的原料气体的冷却。

还已进一步发现将反应混合物与一定量的作为共原料的诸如乙醚的二醚配合使用也降低不需要的副产物的生成。基于烯烃、脂族羧酸、水和乙醚的总量计算，二醚共原料的量适宜在 0.1-6%（摩尔）范围内，优选在 0.1-3%（摩尔）范围内。二醚共原料可相应于由反应物烯烃反应生成的副产物二醚。当使用烯烃混合物时，例如乙烯和丙烯的混合物，二醚也可以是不对称的二醚。因此，二醚共原料可以是反应副产物，其中副产物被循环到反应混合物中。

在此和整个说明书中在催化剂部分使用的术语“杂多酸”的意思包括游离酸和其部分盐。因此，用于制备本发明的酯化催化剂的杂多酸特别包括游离酸和其配位型部分酸盐，其中阴离子是复杂的高分子量的本体。一般地，阴离子含有 2-18 个氧连接的多价金属原子，称为外部原子。这些外部原子以对称方式围绕着一个或多个中心原子。外围原子通常是一个或多个钼、钨、钒、铌、钽和其他金属。中心原子通常是硅或磷，但可含有元素周期表 I-VIII 族中大量原子中的任意一个。这些包括例如二价铜离子；二价铍、锌、钴或镍离子；三价硼、铝、镓、铁、铈、砷、锑、磷、铋、铬或铈离子；四价硅、锗、锡、钛、锆、钒、硫、碲、锰镍、铂、钽、钎、铈离子和其他稀土离子；五价磷、砷、钒、碲离子；六价碲离子和七价碘离子。这类杂多酸也称为“多氧阴离子”、“多氧金属酸盐”或“金属氧化物簇”。用本领域先驱的姓名命名了一些公知的阴离子的结构，例如 Keggin、Wells-Dawson 和 Anderson-Evans-Perloff 结构。

杂多酸通常有高分子量，例如在 700-8500 范围内，包括二聚的配合物。它们在诸如水或其他氧化的溶剂的极性溶剂中有相对高的溶解度，特别是如果它们是游离酸并在几种盐的情况下，它们的溶解度可通过选择适当的抗衡离子来控制。可用作本发明催化剂的杂多酸的具体例子包括：

- 12-钨磷酸 -  $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 12-钼磷酸 -  $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 12-钨硅酸 -  $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 20 12-钼硅酸 -  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
- 钨硅酸氢铈 -  $Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

杂多酸催化剂作为游离酸或其部分酸盐使用，以负载为宜，优选负载在含硅的载体上。含硅的载体以颗粒状、珠状、球状、压出物或团状形式为宜。

使用的含硅的载体可从无定型的、非多孔的合成二氧化硅特别是煅制的二氧化硅衍生，诸如那些通过  $SiCl_4$  的燃烧水解制备的二氧化硅。这类含硅载体的具体的例子包括将 AEROSIL®200(ex Degussa 两者)制粒得到的 Support 350。该制粒过程以 US5086031 所述的方法（特别参见实施例）进行为宜，该方法作为参考在此并入本发明。这类制粒或压制方法不包括任何蒸气处理步骤，载体的多孔性由在非多孔二氧化硅的制粒或压制步骤期间形成的孔隙衍生而成。二氧化硅载体以团状、粒状、珠状或平均颗粒直径为 2—10mm、优选 4—6mm 的小球状的形式为

宜。含硅的载体的孔体积在 0.3-1.2ml/g 范围内为宜, 优选 0.6-1.0ml/g。载体的压碎强度以至少 2Kg 力为宜, 合适的是至少 5Kg 力, 优选至少 6Kg, 更优选至少 7Kg。引用的压碎强度基于每组 50 个珠/小球/小粒在 CHATTILLON 检测器上测定的平均值计算, CHATTILLON 检测器用于测定在平行板之间压碎颗粒需要的最小的力。载体的堆积密度以至少 380g/l 为宜, 优选至少 440g/l。

载体的平均孔半径(使用前)以 10—500 埃为宜, 优选平均孔半径 30—100 埃。

为了达到最佳操作, 含硅的载体以不含可能对系统的催化活性产生不利影响的无关的金属或元素为宜。含硅的载体适合的纯度是至少 99%w/w, 即杂质少于 1 %w/w, 优选少于 0.60%w/w, 更优选少于 0.30%w/w。

其他适合的二氧化硅载体是 Grace 57 和 1371 级二氧化硅。特别地, Grace 57 级二氧化硅具有约 0.4g/ml 的堆积密度和 250—350m<sup>2</sup>/g 范围内的表面积。Grace 二氧化硅级 No.1371 具有约 0.39g/ml 的平均堆积密度、约 500—550m<sup>2</sup>/g 的表面积、约 1.15ml/g 的平均孔体积和约 0.1-3.5mm 范围内的平均颗粒尺寸。这些载体可这样使用或在压碎到 0.5-2mm 范围内的平均颗粒尺寸并在用作杂多酸催化剂的载体之前过筛后使用。

浸渍的载体以通过在例如蒸馏水中溶解杂多酸, 优选钼硅酸然后将载体加到这样形成的水溶液中制备为宜。适宜的是将载体留在酸溶液中浸透, 持续若干小时, 并定期手工搅拌, 此后用 Buchner 漏斗适合地过滤, 目的是除去任何多余的酸。

然后适宜地干燥这样形成的湿催化剂, 可通过将其置于升高了温度的炉中若干小时或使热气体, 诸如氮气或空气吹过湿催化剂, 随后在干燥器中冷却到环境温度。将使用的载体的重量从上述干燥的催化剂的重量中扣除来确定 g/l 表示的催化剂填充量。

另一种替代方法, 采用早期湿润技术将载体与催化剂浸渍, 随后用热气体, 诸如氮气或空气吹过湿催化剂进行干燥。

这类负载的催化剂(以重量测量)可随后用于本发明的方法。基于杂多酸和载体的总重量计算, 用于反应的在载体上浸透/浸渍的杂多酸的量宜在 10—60%(重量)范围内, 优选 20—50%(重量), 更优选 20—35%(重量)(相应于约 100—215g/l)。

宜在适当高于反应器组分露点的气相进行反应, 反应器组分包括反应物酸、任何就地生成的醇、产物酯和如上所述的水的。露点是所给样品的蒸气在空气中发

生凝结所处的温度。任何蒸气样品的露点取决于其成分。负载的杂多酸催化剂宜作为固定床用于每个反应器，反应器可以是填料塔形式的。反应物烯烃和酸的蒸气宜以在 100—5000/小时范围内的 GHSV 通过催化剂，优选 300—2000/小时。

- 反应宜在 150—200℃范围内的温度下进行，在该范围内，反应物气体的入口
- 5 温度宜在 160—180℃，从每个反应器排出的气体的温度宜在 170—200℃。随着催化剂的失活，缓慢提高催化剂的温度，例如通过提高进入第一反应器的原料的温度，从而保证生产率。反应压力取决于烯烃与酸反应物的相对摩尔比和使用的水的量，宜在至少 400KPa，优选 500—3000KPa，更优选约 100KPa。

- 反应产物通过例如分馏回收。生成的酯，单独的或混合的酯可被水解成相应的
- 10 醇或醇的混合物并有相对高的产率和纯度。

本发明的方法特别适用于由乙烯和乙酸通过加成反应，伴随任意地循环生成的乙醇或乙醚来制备乙酸乙酯。

参照下列实施例和比较试验进一步说明本发明。

#### 15 实施例：

在所有的实施例中，采用的反应条件和得到的结果列表如下。在这些表中，使用下列缩写：

HOS	进行生产的小时数
催化剂床 (T/M/B)	催化剂床 (顶部/中部/底部)
HAC	乙酸
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯
H <sub>2</sub> O	水
EtAc	乙酸乙酯
EtOH	乙醇
DEE	乙醚
GHSV	每小时气体空速
g/Lcat/h	克每升催化剂每小时
STP	标准温度&压力
STY	时空产量



## 实施例 1

### 催化剂的制备:

- 5 将二氧化硅颗粒 (Grace 57 级, 表面积  $310\text{m}^2/\text{g}$ , 堆积密度  $0.4\text{g}/\text{ml}$ , 孔体积  $1.03\text{ml}/\text{g}$ , 约 5-8mm, 9.3kg, 例如 W R Grace) 浸入硅钨酸 $[\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的溶液中 (32kg 26%w/w 的水溶液) 以使硅钨酸催化剂浸渍二氧化硅载体。浸透后, 排掉多余的催化剂溶液。然后用温暖的氮气流干燥生成的催化剂浸渍的载体颗粒, 得到填充量为  $140\text{g}/\text{l}$  的催化剂。

### 10 催化剂测试:

- 串联三个设计为模拟绝热操作的反应器及中间冷却器。原料流在汽化器中加热并在  $176^\circ\text{C}$  和  $1000\text{KPa}$  下进入第一反应器的顶部。从顶部反应器排出的气体冷却后在  $172^\circ\text{C}$  下进入第二反应器, 从第二反应器排出的气体冷却后, 在  $168^\circ\text{C}$  下进入第三反应器。从第三反应器排出的气体冷却后在  $30^\circ\text{C}$  下进入汽液分离器。来自分离器的蒸汽流被压缩并循环到汽化器中。将来自分离器的液流减压至大气压, 用气相色谱分析样品。
- 15

- 进入第一反应器的原料由乙烯 (3385 克/小时)、乙酸 (616 克/小时)、水 (152 克/小时)、乙醇 (40 克/小时)、乙醚 (40 克/小时) 和乙酸乙酯 (92 克/小时) 组成, 限定的乙醛的量如下表所述。三个反应器中分别装入上述硅钨酸催化剂
- 20 329g、414g 和 487g。

达到的 STY 在表中限定为每小时每升催化剂乙酸乙酯克数。用在线气相色谱分析乙醛含量。

实施例/实验	加入的乙醛 (克/小时)	加入第一反应器的乙醛总量 (ppm)	失活速率 STY 下降 /100 小时
实施例 1	0	25	1.5
CT1	0.23	101	3.2
CT2	0.37	147	5.3

CT—表示不根据本发明的比较实验。

- 25 CT1 和 CT2 的结果表示如果加入为模拟全循环所示量的乙醛, 催化剂的失活

速率之高是无法接受的。这表明需要从加成反应的原料流中除去醛。

## 实施例2

如实施例1所述的来自分离器的液流一般含有约90ppm的乙醛。这可通过蒸馏方法除去。

- 5 用两个塔将大部分乙酸、乙酸乙酯、水、乙醇和重质副产物从分离器排出的液流中分离。含有轻质原料的第二个塔的头产物被送到一个有10个理论塔板的乙醛蒸馏塔中。存在于该物流中的成分的挥发性要求这个塔的操作在压力(1巴)和摩尔回流比38:1的条件下进行。因此,该除乙醛塔有10个理论塔板,在这些条件下使98%(重量)的乙醛作为塔中的初馏分从系统中被清除,该初馏分还含有少量的乙醚。在该馏分中损失的酯估计为9%(重量)。来自除乙醛塔的底馏分中含有67%(重量)的乙醚和剩下的轻馏分杂质。

来自这个除乙醛塔的底馏分的组成如表8所示:

表8

成分	原料	初馏分	基馏分
	以%(重量)计量, 除非另有定义		
乙酸	<10ppm	<10ppm	<10ppm
乙烯	0.47	0	0
乙酸乙酯	3.66	73.44	3.93
乙醚	66.98	5.07	65.5
水	6.13	0.2	6.38
乙醇	0.29	3.12	0.31
乙醛	0.62	15.60	0.01
轻馏分	22.33	0	23.81
中馏分	0	0	0
重馏分	0	0	0
丁烷	0	0	0
丁烯	0	0	0
总量(千克/小时)	553	108	516

该除乙醛塔的温度特性如表9所示:

表9

塔板数	温度 (°C)
1	52.2
2	54.4
3	56.0
4	57.7
5	58.1
6	58.5
7	58.9
8	59.3
9	59.8
10	60.7

为避免一些诸如甲基戊烷的轻馏分的形成, 在基馏分回到反应器之前, 将其进行 70.5 千克/小时的清除。